NOTICE SUPPLÉMENTAIRE

SUR LES

TRAVAUX SCIENTIFIQUES

(1897 A 1900)

DE

M. H. LE CHATELIER,
PROFESSEUR AU COLLÈGE DE FRANCE.



PARIS,
GAUTHIER-VILLARS, IMPRIMEUR-LIBRAIRE
DU BUREAU DES LONGITUDES, DE L'ÉCOLE POLYTECHNIQUE,
Quai des Grands-Augustins, 55.

1900

NOTICE SUPPLÉMENTAIRE

SUR LES

TRAVAUX SCIENTIFIQUES

(1897 A 1900)

DE

M. H. LE CHATELIER.

MÉCANIQUE CHIMIQUE.

La loi des phases.

Dans un article de la *Revue générale des Sciences* j'ai développé et complété la célèbre loi des phases du professeur Williard Gibbs, énoncée par ce savant en quelques lignes que leur concision rendait difficiles à comprendre. J'ai donné une série d'applications de cette loi pour mieux faire voir les services qu'elle peut rendre aux chimistes. La formule de W. Gibbs qui exprime le degré de liberté d'un système chimique

$$n + 2 - r,$$

n nombre des constituants,
r nombre des phases,

a été établie pour le cas où le système est soumis à des changements de pression et de température. Mais dans les cas fréquents où la pression reste invariable, ou du moins n'éprouve que des variations insuf-

fisantes pour amener des changements notables de volume du système, on peut faire abstraction de la pression et employer la formule

$$n+1-r,$$

à condition de faire abstraction de la phase gazeuse réelle ou fictive que l'on doit, en général, supposer coexister avec un système solide ou liquide.

Application de la loi des phases aux alliages et aux roches.

L'application de la loi des phases à la constitution des matières complexes préparées par fusion permet de prévoir la constitution de la matière solide, dans tous les cas où le refroidissement a été assez lent pour que l'état d'équilibre stable ait été atteint. Dans ce cas, le nombre final des phases est celui d'un système monovariant. C'est-à-dire que, si l'on fait abstraction du changement de pression, le nombre de phases restées en présence est égal à celui des constituants. Ainsi, dans le granite, composé de trois constituants, silice, alumine et potasse, il y a trois phases : quartz, feldspath et mica.

Sur les points anguleux des courbes de solubilité.

J'avais montré antérieurement qu'aux points anguleux correspondant à un changement dans l'état d'hydratation ou l'état allotropique d'un corps dissous, le rapport des tangentes géométriques est égal au rapport des chaleurs latentes de dissolution. Il ne semblait pas qu'une loi analogue pût s'appliquer au point anguleux eutectique.

J'ai cependant réussi à démontrer indépendamment de toute hypothèse, en invoquant les seuls principes de la Thermodynamique, qu'en ce point le rapport des tangentes géométriques est égal au rapport des chaleurs latentes de dissolution de quantités des deux corps en présence proportionnelles à celles qui existent dans le mélange eutectique.

TEMPÉRATURES ÉLEVÉES.

Sur la radiation des manchons à incandescence.

(En commun avec M. Boudouard.)

Nous avons déterminé la variation avec la température des radiations rouges, vertes et bleues de différents corps incandescents et en particulier de la matière constitutive du manchon Auer. La température de ce manchon dans les brûleurs ordinaires est voisine de 1700°, peu différente de celle des parcelles de carbone en suspension dans les flammes lumineuses de gaz.

Ces expériences nous ont permis de donner la théorie précise du rendement lumineux considérable des manchons Auer. Le mélange des oxydes de thorium et de cérium qui les constituent ont un pouvoir émissif très faible dans le rouge et l'infra-rouge, ils émettent surtout des radiations lumineuses dont l'énergie transmise est relativement faible. Il en résulte que dans une même flamme un fragment de cette matière et un fragment de carbone ou d'oxyde de fer prennent des températures très différentes, l'écart pouvant atteindre 300°. A température égale le manchon Auer n'est pas plus lumineux que le serait un manchon en charbon, mais placé dans une même flamme il est beaucoup plus lumineux parce qu'il prendrait une température beaucoup plus élevée. Dans les flammes éclairantes le carbone en suspension prend une température élevée parce que la proportion de la matière solide est très faible; le pouvoir éclairant de ces flammes est cependant médiocre malgré cette élévation de la température, par suite de la trop petite quantité de carbone dans la flamme.

CÉRAMIQUE.

Porcelaine égyptienne.

Parmi des échantillons de statuettes funéraires égyptiennes recueillies par M. de Morgan, j'en ai trouvé un dont la pâte bleue translucide avait tous les caractères de la porcelaine. L'analyse chimique m'a donné une composition semblable à celle de l'ancienne porcelaine tendre française, tout à fait différente de celle de la porcelaine kaolinique chinoise. Les inscriptions hiéroglyphiques de cette statuette ne laissent d'ailleurs aucun doute sur sa provenance. C'est la preuve, contrairement aux assertions de Brongniart, que les Égyptiens connaissaient la fabrication de la porcelaine.

Sur les poteries égyptiennes.

Les procédés de fabrication des statuettes funéraires bleues des Égyptiens ont depuis longtemps attiré l'attention des céramistes. Les efforts faits pour les reproduire avaient échoué. L'examen micrographique de la pâte m'a montré qu'elle était constituée avec du sable quartzeux broyé. Cette opération suffit malgré la faible teneur en argile pour obtenir la plasticité nécessaire au moulage. Ces statuettes ne sont pas, comme on l'a parfois supposé, taillées dans des grès naturels.

La couverte n'est pas constituée par un verre transparent comme ceux qui nous servent aujourd'hui. C'est une masse opaque, une sorte de pâte de porcelaine constituée par un verre bleu au cuivre empâtant une grande quantité de fragments de sables quartzeux. Un vernissage au carbonate de soude donne le glacis superficiel.

Terres cuites noires.

J'ai obtenu des terres cuites noires semblables à celles que l'on fabrique en Danemark, en soumettant des terres ferrugineuses à l'action de l'acétylène à la température de 450°. Il se dépose des carbures condensés qui, par calcination dans une atmosphère non oxydante, donnent un dépôt de carbone d'un beau noir.

Sur la dilatation de la silice fondue.

Mes expériences ont porté sur de la silice fondue au four électrique. La dilatation trouvée a été, en moyenne, entre 0° et 1000°, de $0^{mm},07$ sur 100^{mm} de longueur. De tous les corps connus c'est celui qui possède la dilatation la plus faible. Mais, contrairement à ce qui arrive pour tous les corps vitreux, cette dilatation n'est pas régulière, elle présente un maximum très net vers 700°.

MORTIERS HYDRAULIQUES.

Sur le mécanisme de la désagrégation des mortiers hydrauliques.

La destruction des mortiers hydrauliques s'accuse généralement par des fentes qui occasionnent un gonflement de toute la masse. Son développement est souvent très long et ne semble suivre que de très loin les phénomènes chimiques qui en sont la cause première, c'est-à-dire l'hydratation de la chaux et la formation du sulfo-aluminate de chaux. L'influence du temps dans le développement de ces phénomènes est une conséquence nécessaire de la théorie du regel, telle que je l'ai donnée antérieurement. Sous l'influence d'efforts, même très faibles, les éléments hydratés du ciment, tous un peu solubles, voient leur solubilité croître; ils se dissolvent lentement pour recristalliser aussitôt, sans tension, dans les espaces vides. Ces dissolutions et cristallisations successives permettent la déformation progressive de la masse sous l'influence d'efforts beaucoup trop faibles pour en amener la rupture immédiate.

Sur les changements de volume corrélatifs du durcissement des liants hydrauliques.

Les phénomènes d'expansion qui accompagnent souvent l'hydratation des ciments et toujours celle de la chaux avaient fait supposer que l'hydratation était accompagnée d'une augmentation réelle de volume, c'est-à-dire que le volume de ces hydrates est supérieur aux volumes de l'eau et des sels anhydres qui entrent dans leur composition. Mes expériences ont montré que cette supposition était erronée; l'hydratation des composés calcaires des ciments est toujours accom-

pagnée d'une contraction qui atteint environ 15 pour 100 du volume de ces sels. L'hydratation de la chaux vive est accompagnée d'une contraction plus grande encore. Les phénomènes apparents d'expansion résultent d'un écartement des grains solides de matière se produisant sous l'action de forces dont l'origine est restée inconnue.

MÉTAUX ET ALLIAGES.

Sur la résistance électrique des aciers.

En étudiant la résistance électrique d'aciers renfermant différents éléments étrangers tels que chrome, nickel, manganèse, tungstène, silicium, j'ai reconnu des différences importantes dans l'action de ces différents corps ajoutés en petites quantités à l'acier. Les uns, comme le manganèse, le nickel, occasionnent une augmentation considérable de la résistance électrique; les autres, comme le chrome, le tungstène, n'ont pas d'influence sensible. Cette différence d'action se rattache à une différence de structure; les corps qui amènent une augmentation notable de la résistance existent dans le fer à l'état de solution solide; les autres, au contraire, y sont disséminés d'une façon hétérogène.

Influence de la trempe sur la résistance électrique de l'acier.

Ces expériences sont la continuation et le développement d'expériences que j'avais commencées antérieurement sur le même sujet. Elles ont porté sur des aciers plus riches en carbone et renfermant de petites quantités de différents métaux.

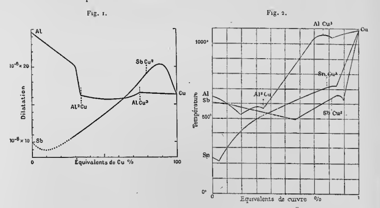
La résistance électrique des aciers à 1,1 pour 100 de carbone peut tripler par la trempe. Cet accroissement de résistance est corrélatif d'un changement du carbone, qui est passé à l'état de solution solide.

On retrouve donc, dans le cas des aciers trempés, l'accroissement considérable de résistance électrique qui avait été observé avec les alliages ordinaires.

Sur la dilatation des alliages metalliques.

La dilatation des alliages constitués par la juxtaposition de cristaux définis de nature différente, soit de deux métaux simples, soit d'un métal et d'une combinaison, est nécessairement intermédiaire entre celle de ces deux constituants. Je l'ai vérifié pour les alliages de plomb et antimoine.

Il n'en va plus de même pour les alliages constitués par des mélanges homogènes, des dissolutions solides. J'ai observé, dans certains cas, des coefficients de dilatation très notablement supérieurs à ceux de chacun des éléments constituants. C'est le cas, par exemple, des alliages de cuivre et antimoine, qui présentent un maximum de dilatation très accentué pour une composition intermédiaire entre celle du cuivre pur et de la combinaison $SbCu^2$.



Les alliages de cuivre et aluminium m'ont présenté des particularités semblables.

Les courbes ci-dessus résument les résultats de mes mesures de

dilatation rapprochés de mes anciennes déterminations des courbes de fusibilité des mêmes alliages.

Sur les changements d'état du fer et de l'acier.

J'ai pu caractériser les changements d'état du fer et de l'acier d'une façon plus précise qu'on ne l'avait fait jusqu'ici, au moyen de mesures de dilatation.

Le changement d'état du fer qui se produit à l'échauffement, vers 900°, le point A_3 de la notation de M. Osmond, est accompagné d'une contraction de 2mm,5 par mètre. Le changement A_2 correspondant à la perte des propriétés magnétiques vers 750° n'est accompagné d'aucun changement de dimensions apparent.

La transformation de récalescence de l'acier A_t est accompagnée d'un changement de dimensions de 1mm par mètre, présentant une particularité très curieuse. Il se produit, en effet, non pas un seul changement de dimensions, mais deux changements consécutifs égaux et de signe contraire.

Dans des recherches récentes non encore publiées, j'ai reconnu qu'au point de récalescence, la perlite ne se transformait pas directement en martensite, comme on l'avait cru jusqu'ici, mais bien en troostite d'abord, et ensuite celle-ci en martensite. C'est là l'explication des deux changements successifs de dimensions.

Sur la dilatation des fers et aciers aux températures élevées.

Dans les mêmes expériences, j'ai déterminé le coefficient de dilatation du fer et des aciers en dehors des points de transformation. Au-dessous de ces points tous ces métaux présentent la même dilatation, mais au-dessus ces coefficients varient du simple au double, suivant la teneur en carbone; ces résultats sont bien d'accord avec ce que l'on sait de la constitution des aciers. Aux basses températures, ils sont constitués par la juxtaposition de fer pur (ferrite) et de cristaux du carbure de fer Fe^3C (cémentite). Ces derniers sont en trop faible proportion pour influer sur la dilatation moyenne de la masse.

Aux températures élevées, au contraire, l'acier est constitué par une solution solide en proportion variable, dont la dilatation varie rapidement avec la composition.

Sur les points fixes de transformation du fer.

Les deux points principaux de transformation du fer A_2 et A_3 présentent des caractères nettement différents. Le point A_2, qui correspond à la perte des propriétés magnétiques, est nettement progressif; la transformation embrasse un certain intervalle de température, comme cela se passe dans les transformations des liquides. La transformation A_1 est, au contraire, brusque; elle se fait entièrement à une température déterminée. Mais cette température se déplace considérablement sous des influences mal connues.

COMBUSTION DES MÉLANGES GAZEUX.

Limites d'inflammabilité de l'oxyde de carbone.

(En commun avec M. Boudouard.)

Nous avons étudié les variations de la limite d'inflammabilité de l'oxyde de carbone avec la pression et la température initiales du mélange. Nous avons reconnu qu'à la température ordinaire, sous une pression inférieure à 70^{mm} de mercure, il n'y a plus aucun mélange d'oxyde de carbone et d'oxygène qui soit combustible. L'influence de la température se fait beaucoup moins rapidement sentir que celle des changements de pression.

La limite d'inflammabilité des mélanges d'oxyde de carbone et d'hydrogène ne peut se calculer d'une façon exacte par la formule simple que j'avais établie antérieurement dans les cas des mélanges d'hydrogène avec le méthane et l'acétylène.

Limites d'inflsmmabilité des vapeurs.

(En commun avec M. Boudouard.)

On ne possédait, avant nos expériences, aucune donnée sur cette question. Nous avons déterminé la limite d'inflammabilité des vapeurs d'une douzaine de liquides : alcools, sulfure de carbone, acide acétique, éther, etc. ; les limites correspondent, en général, à une quantité de matière combustible telle que la quantité d'oxygène nécessaire pour la combustion soit dans tous les cas à peu près la même et égale aux 60 pour 100 de la quantité d'oxygène renfermée dans l'air. Cette règle simple permet de se faire une idée approchée de la limite d'inflammabilité d'une vapeur qui n'a pas été l'objet d'expériences directes.

Sur le développement de la propagation de l'onde explosive.

Ces expériences ont principalement porté sur les mélanges d'acétylène et d'oxygène. Avec l'inflammation par une étincelle électrique, la flamme prend de suite des vitesses de plusieurs centaines de mètres par seconde, mais cette vitesse ne croît pas d'une façon continue, l'onde explosive prend brusquement naissance avec une vitesse de plusieurs milliers de mètres par seconde. A ce point, les courbes enregistrées photographiquement présentent un ressaut indiquant que l'onde prend naissance à une certaine distance en avant de la flamme à vitesse variable. Celle-ci doit être précédée d'une onde comprimée avançant avec la même vitesse comme les ondulations qui précèdent la proue d'un navire, la condensation de cette onde augmentant avec sa vitesse de propagation. Quand la pression devient assez élevée, l'onde explosive prend naissance.

La vitesse de propagation de l'onde explosive a été mesurée pour des mélanges de composition différente. La vitesse la plus grande, de 3000^{m} par seconde, a été obtenue par le mélange à volumes égaux d'acétylène et d'oxygène qui donne la combustion par oxyde de carbone et hydrogène.

Sur la propagation des ondes condensées dans les gaz chauds.

Les ondes condensées à grande vitesse de propagation qui ont été étudiées par M. Vieille dans les gaz froids se produisent très facilement dans les gaz chauds provenant de la combustion des mélanges explosifs. Elles s'y développent spontanément par le fait même de la propagation de la combustion. Leur propagation peut être enregistrée photographiquement en utilisant soit l'augmentation d'éclat résultant de la compression passagère du gaz, soit le changement de vitesse des différents points de la masse gazeuse rendus visibles par l'inégale répartition des parcelles charbonneuses en suspension.

Ces ondes condensées prennent naissance :

1° Au moment du développement de l'onde explosive; une onde

condensée de direction opposée est en même temps lancée dans la masse du gaz brûlé;

2° Au moment de l'extinction de l'onde explosive à l'extrémité fermée d'un tube, une onde réfléchie est lancée en arrière;

3° Par l'explosion dans les gaz chauds du fulminate de mercure et explosifs brisants analogues.

La vitesse de ces ondes varie brusquement à chaque réflexion sur un obstacle fixe et à chaque croisement de deux ondes différentes. Leur vitesse peut se rapprocher de celle de l'onde explosive, mais sans arriver à l'égaler, même par l'emploi de charges de fulminate de mercure de 1^{gr}.

Essais des fumées.

La connaissance de la composition des fumées a une très grande importance au point de vue de la conduite des fours industriels. En utilisant les propriétés connues de l'oxyde de cuivre, j'ai construit un appareil très simple qui permet, sans aucune analyse chimique, de reconnaître si les fumées sont oxydantes ou réductrices.

EXPLOSIFS.

Sur l'emploi du chlorate de potasse dans les explosifs au nitrate d'ammoniaque.

Au cours de recherches ayant pour objet d'augmenter l'aptitude à la détonation des explosifs au nitrate d'ammoniaque employés dans les mines à grisou, j'ai reconnu que le chlorate de potasse et le nitrate d'ammoniaque peuvent se mêler isomorphiquement en donnant des cristaux semblables à celui des deux sels qui se trouvent en excès dans le mélange.

Pour une proportion intermédiaire des deux sels, on obtient des cristaux d'une forme particulière, remarquable par une macle triangulaire.

Ces recherches n'ont abouti à aucun résultat pratique, parce que ces mélanges commencent à se décomposer spontanément en donnant du peroxyde de chlore dès la température de 20°.

Sur la vitesse de détonation de l'acétylène.

Ces expériences, faites en commun avec M. Berthelot, nous ont permis d'établir que l'onde explosive ne se développait pas dans l'acétylène comprimé même à de très fortes pressions, jusqu'à 33 atmosphères, c'est-à-dire très près du point de liquéfaction. Mais la vitesse moyenne de propagation de l'explosion prend toujours une valeur limite très grande qui croît avec la pression en variant de 1200^m à 1900^m par seconde.

Au cours de ces expériences, nous avons observé le fait curieux que la rupture de proche en proche des tubes de verre renfermant l'acétylène comprimé se faisait avec une vitesse très grande, sensiblement uniforme, comprise entre 1200^m et 1500^m par seconde.

LISTE DES MÉMOIRES.

Comptes rendus de l'Académie des Sciences.

1897.

T. CXXVI, p. 1344. — Sur les limites d'inflammabilité de l'oxyde de carbone. (En commun avec M. Boudouard.)

Id., p. 1510. — Sur les limites d'inflammabilité des vapeurs combustibles. (En commun avec M. Boudouard.)

Id., p. 1709. — Sur la résistance électrique des aciers.

Id., p. 1782. — Influence de la trempe sur la résistance électrique de l'acier.

Id., p. 1861. — Sur la radiation des manchons à incandescence. (En commun avec M. Boudouard.)

1898.

T. CXXVIII, p. 661. — Sur le mécanisme de la désagrégation des mortiers hydrauliques.

Id., p. 1394. — Sur l'emploi du chlorate de potasse dans les explosifs au nitrate d'ammoniaque.

Id., p. 1444. — Sur la dilatation des alliages métalliques.

T. CXXIX, p. 279. — Sur les changements d'état du fer et de l'acier.

Id., p. 331. — Sur la dilatation du fer et des aciers aux températures élevées.

Id., p. 386. — Sur les terres cuites noires.

Id., p. 387. — Sur la porcelaine égyptienne.

Id., p. 427. — Sur la vitesse de détonation de l'acétylène. (En commun avec M. Berthelot.)

Id., p. 477. — Sur les poteries égyptiennes.

T. CXXIX, p. 497. — Sur les points fixes de transformation.
Id., p. 1232. — Sur les changements de volume corrélatifs du durcissement des liants hydrauliques.

1900.

T. CXXX, p. 20. — Applications de la loi des phases aux alliages et aux roches.
Id., p. 1606. — Sur les points anguleux des courbes de solubilité.
Id., p. 1703. — Sur la dilatation de la silice fondue.
Id., p. 1755. — Sur le développement et la propagation de l'onde explosive.
T. CXXXI, p. 30. — Sur la propagation des ondes condensées dans les gaz chauds.

VOLUMES PUBLIÉS.

J.-W. Gibbs. — *Sur l'équilibre des systèmes chimiques.* (Traduction.).
Mesure des températures élevées. (En commun avec M. Boudouard.).

PUBLICATIONS DIVERSES.

Revue générale des Sciences.

1897.

P. 43. — Un nouveau microscope pour l'étude des corps opaques.

1898.

P. 98. — L'enseignement scientifique général dans ses rapports avec l'industrie.

1899.

P. 759. — La loi des phases.

Société d'Encouragement.

1897.

P. 700. — Traduction du Mémoire de Stead sur l'étude micrographique des alliages.

P. 441. — Influence de la coulée sur la structure des métaux.

1898.

P. 1317. — Sur quelques propriétés des pâtes céramiques.

P. 1523. — Essais à chaud des produits hydrauliques.

1899.

P. 113. — Sur l'essai rapide des fumées des foyers industriels.

P. 127. — Structure du fer et de l'acier d'après Stead.

29155 Paris. — Imprimerie GAUTHIER-VILLARS, quai des Grands-Augustins, 55